

DOI: 10.17516/1998-2836-0168

УДК 666.762.09:544.46

## Effect of the Mechanical and Thermal Prehistory of Precursors on the Zinc Spinel Synthesis

**Nadezhda F. Kosenko,**

**Natalya V. Filatova\* and Viktoriia I. Rodionova**

*Ivanovo State University of Chemistry and Technology  
Ivanovo, Russian Federation*

Received 07.10.2019, received in revised form 05.11.2019, accepted 25.12.2019

*Abstract.* The zinc spinel (gahnite) formation by a treatment of reaction mixtures of Zn and Al oxides, hydroxides, and salts was investigated. The influence of a preliminary mechanical activation by impact (planetary mill) and attrition (ball-ring mill) action as well as a microwave treatment was analyzed. The combined method consisting of a mechanical treatment of nitrates mixture in a planetary mill and the subsequent burning in a thermal kiln was considered as the most effective as it resulted in practically single product.

*Keywords:* zinc spinel, gahnite, solid-phase synthesis, mechanical activation, microwave treatment.

*Citation:* Kosenko N.F., Filatova N.V., Rodionova V.I. Effect of the mechanical and thermal prehistory of precursors on the zinc spinel synthesis, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2020, 13(1), 53-64. DOI: 10.17516/1998-2836-0168

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

\* Corresponding author E-mail address: zyanata@mail.ru

## **Влияние механической и термической предыстории прекурсоров на синтез цинковой шпинели**

**Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова, В.И. Родионова**

*Ивановский государственный  
химико-технологический университет  
Российская Федерация, Иваново*

*Аннотация.* Исследовано накопление цинковой шпинели (ганита) обработкой реакционных смесей, состоящих из оксидов, гидроксидов, солей Zn и Al. Проанализировано влияние предварительной микроволновой обработки и механоактивации ударным и истирающим способами в планетарной и шаро-кольцевой мельницах. Установлено, что наиболее эффективный комбинированный способ, приводящий к образованию практически монофазного продукта, состоит из механической обработки смеси нитратов в планетарной мельнице и обжига в термической печи.

*Ключевые слова:* шпинель, ганит, твердофазный синтез, механоактивация, микроволновая обработка.

Цитирование: Косенко, Н.Ф. Влияние механической и термической предыстории прекурсоров на синтез цинковой шпинели / Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова, В.И. Родионова // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(1). С. 53–64. DOI: 10.17516/1998-2836-0168

### **Введение**

Многие десятилетия не снижается интерес к шпинелям. Это вызвано уникальным комплексом свойств соединений, способствующим их разнообразному применению, которое непрерывно расширяется. Аллюминат цинка  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (ганит) устойчив до температуры  $\sim 1950^\circ\text{C}$ , полупроводник, проявляет высокую механическую прочность и термостойкость, каталитические свойства [1, 2]. Ганит используют в керамической и электронной промышленности [3, 4], в каталитических процессах [5] как фотокатализатор [6], сорбент [7] и т.п. Допированный ганит обладает люминесцентными свойствами [8].  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  – светоотражающий пигмент белого цвета, пригодный для окраски тепловых двигателей, обшивки печей, авиатехники и др. [8].

Аллюминат цинка получают различными способами: керамическим синтезом [3], соосаждением [9], золь-гель методом [10], горением [11], гидротермальным способом [12], с помощью ультразвука [7], плазмы [4]. Но для промышленных целей основным остается твердофазный синтез – взаимодействие между оксидами цинка и алюминия при  $1100\text{--}1600^\circ\text{C}$ . Данный процесс является длительным и энергоемким, поэтому его пробуют сопровождать микроволновой [13] или механической обработкой [14].

В данной работе проанализирован керамический синтез  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , сочетаемый с микроволновой и механической обработкой различного типа.

### Экспериментальная часть

Были использованы реактивы: оксид цинка  $\text{ZnO}$ , гидроксид цинка  $\text{Zn(OH)}_2$ , гидроксид алюминия  $\text{Al(OH)}_3$ , нитрат цинка  $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , нитрат алюминия  $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , ацетат цинка  $\text{Zn(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  квалификации «ч.д.а.», активный оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (марка АОА-1) («х.ч.»). Исходные компоненты брали в количествах, обеспечивающих соотношение  $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3=1:1$  в продукте.

Механическую обработку смесей осуществляли в планетарной и шаро-кольцевой мельницах, а СВЧ-обработку (15 мин) – в микроволновой печи марки BOSCHNMT72M420 (2.45 МГц).

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре ДРОН-6 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Соединения идентифицировали с помощью базы данных ASTM-JCPDS. Параметр решетки шпинели рассчитывали по дифрактометрическим данным. Размеры областей когерентного рассеяния  $D_{\text{ОКР}}$  оценивали по уравнению Дебая-Шеррера.

ИК-спектры образцов (таблеток с  $\text{KBr}$ ) снимали на приборе BrukerFTIRIFS-88.

Удельную поверхность определяли на приборе Autosorb-1 Quantachrome по изотермам адсорбции азота с последующим расчетом по методу БЭТ.

Для изучения кинетики таблетки готовили с двухстадийным прессованием смеси (200 МПа). В качестве временной связки брали 40%-ный раствор полиакриловой кислоты.

Образцы обжигали в печах ТИП МП 2УМ и SNOL 6.7/1300,IP20.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1а приведены значения степени превращения (содержания шпинели)  $\alpha$  в зависимости от времени. Данные обработали с применением различных моделей, предполагающих в качестве лимитирующей стадии объемную диффузию. Расчеты показали, что кинетика изученной реакции удовлетворительно описывается уравнением Гинстлинга-Броунштейна:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_{\text{ГБ}}\tau,$$

где  $\alpha$  – степень превращения в долях единицы;  $k_{\text{ГБ}}$  – эффективная константа скорости,  $\text{с}^{-1}$ ;  $\tau$  – время, с.

Это подтверждается прямолинейностью зависимостей в координатах данного уравнения (рис. 1б) с достаточно высоким коэффициентом линейной аппроксимации на большой глубине реакции. В табл. 1 приведены эффективные константы скорости реакции для различных прекурсоров.

Гидроксиды и соли, испытывающие термолиз перед шпинелеобразованием, формируют активные оксиды, которые взаимодействуют с большей скоростью. Однако и в этих случаях скорость реакции мала. Лишь при сильном уплотнении (200 МПа) реакционных смесей взаимодействие протекает достаточно активно.

Сопоставлены дифрактограммы продукта обжига (400, 800, 1000, 1150 °С, 2 ч) смесей, полученных простым перемешиванием и совместным истиранием компонентов  $\text{ZnO}$  и  $\text{Al(OH)}_3$ . Обжиг при 400 °С не приводит к появлению продукта. Все линии на дифрактограммах принадлежат исходным веществам. После обжига смесей при 800 °С продукт содержит некоторое

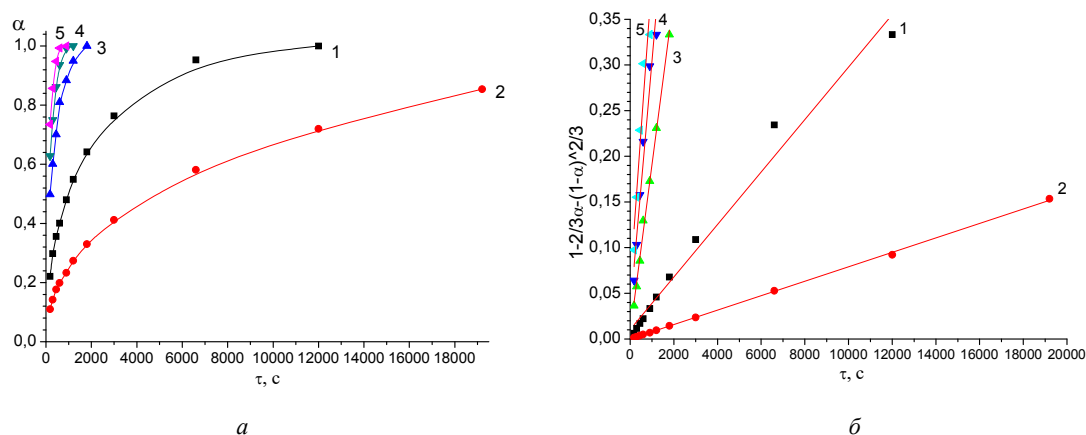


Рис. 1. Кинетические зависимости степени превращения  $\alpha$  (а) и в координатах уравнения Гинстлинга-Броунштейна (б) для реакции образования шпинели  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  из смеси: 1 –  $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3$  (1000 °C); 2 –  $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3$  (800 °C); 3 –  $\text{ZnO} + \text{Al}(\text{OH})_3$  (1000 °C); 4 –  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$  (1000 °C); 5 –  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{OO})_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$  (1000 °C)

Fig. 1. Kinetic relations of conversion degree of  $\alpha$  (a) and in coordinates of Ginstling-Braunstein equation (b) for  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  spinel formation reaction from mixture: 1 –  $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3$  (1000 °C); 2 –  $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3$  (800 °C); 3 –  $\text{ZnO} + \text{Al}(\text{OH})_3$  (1000 °C); 4 –  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$  (1000 °C); 5 –  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{OO})_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$  (1000 °C)

Таблица 1. Эффективные константы скорости реакции образования  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

Table 1. Effective constants for formation reaction rate of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

Прекурсоры	Температура керамического синтеза, °C	Эффективная константа скорости $k_{\text{ГБ}} \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$	Коэффициент линейной аппроксимации R
$\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (AOA)	1000	$3.4 \pm 0.5$	0.979
$\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (AOA)	800	$0.79 \pm 0.02$	0.999
$\text{ZnO} + \text{Al}(\text{OH})_3$	1000	$20 \pm 1$	0.996
$\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$	1000	$34 \pm 3$	0.958
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{OO})_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$	1000	$49 \pm 7$	0.886
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$	1000	$61 \pm 5$	0.912

количество ганита ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) (рис. 2а, б). Максимальный пик  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  в случае простого смешения имеет интенсивность, равную 16 %, а после истирания 25 %. Для 73 % пика ганита интенсивность составляет 12 и 19 % соответственно. Еще в большей степени эта закономерность проявляется при повышенных температурах (рис. 2в-е). Обжиг при 1150 °C после перетирания смеси реагентов приводит к формированию почти однофазного ганита. Интенсивность максимальных рефлексов  $\text{ZnO}$  не превышает 18-21 %. Свободный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не обнаружен (возможно, он присутствует в рентгеноаморфной фазе).

Для понижения параметров процесса с достижением высокого выхода продукта смеси  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$  с соотношением компонентов, рассчитанным на получение шпинели, активировали микроволновой (МВО) и механической обработкой (МО).



Рис. 2. Дифрактограммы продукта обжига смеси  $\text{ZnO}$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$  после простого смешения (а, в, д) и истирающей обработки (б, з, е); температура обжига, °C: а, б – 800; в, з – 1000; д, е – 1150 (2 ч)

Fig. 2. Diffractograms of  $\text{ZnO}$  and  $\text{Al}(\text{OH})_3$  mixture kilning products after simple mixing (a, в, д) and abrasive treatment (б, з, е); burning temperature, °C: а, б – 800; в, з – 1000; д, е – 1150 (2 hours)

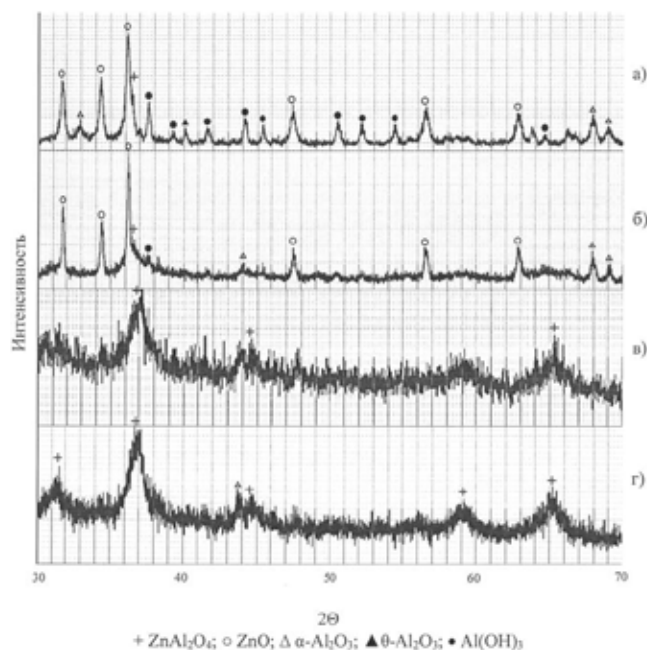


Рис. 3. Дифрактограммы реакционных смесей после микроволновой обработки (15 мин): а –  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; б –  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; в –  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ; г –  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

Fig. 3. Diffractograms of reaction mixtures after microwave treatment for 15 minutes: а –  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  and  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; б –  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; в –  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  and  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ; г –  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

Дифрактограммы продуктов после МВО представлены на рис. 3.

В смесях  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$  после МВО появляются оксидные формы: немного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и значительное количество  $\text{ZnO}$ . В ходе МВО смесей  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$  образуется слабо закристаллизованный ганит  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Поскольку рентгенофазовый анализ в таких случаях не всегда позволяет получить информацию о составе веществ, был выполнен ИК-спектральный анализ компонентов (рис. 4).

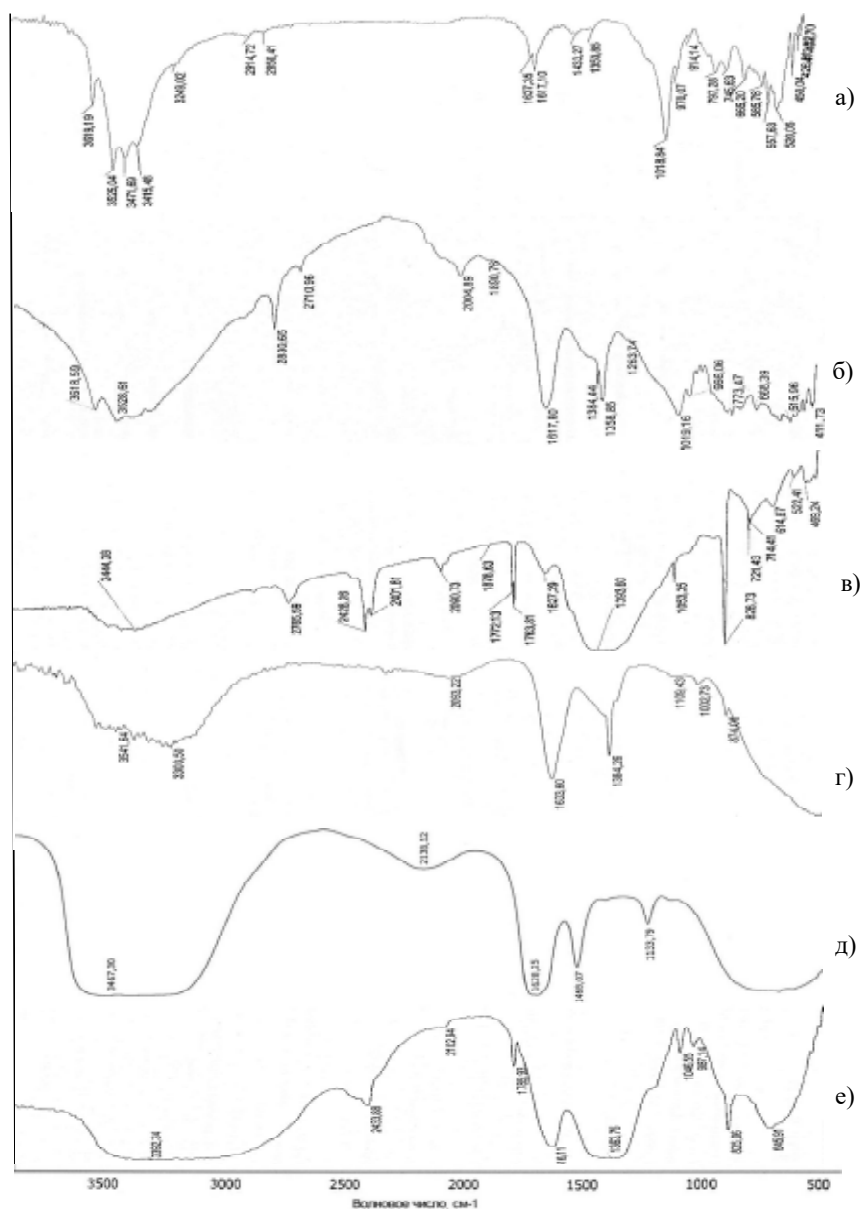


Рис. 4. ИК-спектры  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (а, б),  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (в, г),  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (д, е) без микроволновой обработки (а, в, д) и после микроволновой обработки в течение 15 мин (б, г, е)

Fig. 4. IR spectrum of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (а, б),  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (в, г),  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (д, е) without microwave treatment (а, в, д) and after microwave treatment for 15 minutes (б, г, е)

Гидроксид алюминия (рис. 4а) содержит полосы поглощения, соответствующие валентному колебанию изолированных ОН-групп ( $\sim 3620 \text{ см}^{-1}$ ). Хорошо разрешенные полосы в областях  $3415\text{--}3525$  и  $1617\text{--}1637 \text{ см}^{-1}$  указывают на то, что большая часть гидроксогрупп, по-видимому, связана водородными связями. После МВО (рис. 4б) эти полосы сливаются в сравнительно широкие полосы кристаллогидратной воды, т.е. гидроксид Al в большей степени соответствует оксиду  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Удаление части воды при этом маловероятно, т.к. оксидные формы дифрактометрически не обнаруживаются.

В исходных нитратах цинка и алюминия (рис. 4в, д) полосы в области  $3600\text{--}3300(3000) \text{ см}^{-1}$  являются сложными, состоящими как минимум из 2-3 более узких полос, что указывает на различную прочность связи молекул кристаллогидратной воды с основой. После МВО (рис. 4з, е) эти полосы становятся более широкими, что может указывать на увеличение в различиях степени связывания кристаллогидратной воды. Нитрат-анионы при этом не разрушаются, что подтверждается наличием полос  $1633\text{--}1616 \text{ см}^{-1}$  (асимметричные валентные колебания  $\nu_{\text{as}}\text{ONO}_2$ ) и  $1384\text{--}1364 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_s\text{NO}_2$ -групп). Учитывая различия в форме этих полос (их расщепление и слияние), можно предположить некоторую деформацию анионов.

Поскольку именно в системах с участием нитрата алюминия после МВО появляется целевой продукт ганит, по-видимому, слабо связанная кристаллогидратная вода легко удаляется, а деформированные нитратные группы разлагаются. В результате образуется высокоактивный оксид алюминия, способствующий шпинелеобразованию. Сформированный ганит является слабозакристаллизованным (рис. 5а, б). Имеются также рентгеноаморфные исходные и промежуточные соединения.

В ходе МВО в уплотненных смесях  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$  шпинель не образуется (табл. 2). В обожженной массе из  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$  образуется смесь примерно равных количеств шпинели и  $\text{ZnO}$ ; кроме того, имеется много рентгеноаморфной фазы (РАФ). В смеси нитратов Zn и Al после уплотнения и МВО преобладает ганит, а также присутствует

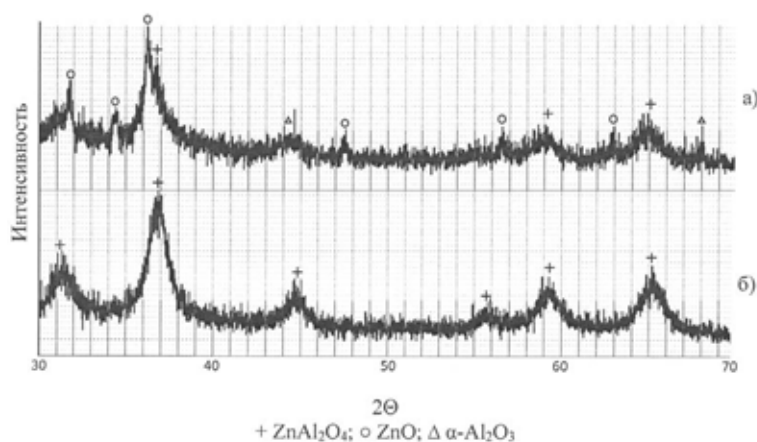


Рис. 5. Диффрактограммы спрессованных реакционных смесей после микроволновой обработки (15 мин): а –  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ; б –  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

Fig. 5. Diffractograms of pressed reaction mixtures after microwave treatment for 15 minutes: а –  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  and  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ; б –  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

Таблица 2. Сравнительный анализ фазового состава продуктов термообработки смесей различного состава

Table 2. Comparative analysis of phase composition different mixtures products thermal treatment

Состав исходной смеси	Фазы с максимальной величиной рефлекса после обработки		
	в СВЧ-печи	в СВЧ-печи (прессов.)	в СВЧ- и термической печи
$\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (100 %), $\text{ZnO}$ (69 %)	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (100 %), $\text{ZnO}$ (42 %)	$\text{ZnO}$ (100 %), $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ (80 %)
$\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ (100 %), переходные формы $\text{Al}_2\text{O}_3$ (70 %), $\text{ZnO}$ (57 %), очень много РАФ	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , $\text{ZnO}$ (примерно равное количество), много РАФ	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ (100 %), $\text{ZnO}$ (32 %)
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (100 %), $\text{ZnO}$ (54 %)	$\text{ZnO}$ (100 %), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (75 %)	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ (100 %), $\text{ZnO}$ (50 %)
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ (100 %), много РАФ	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ (100 %), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (46 %), много РАФ	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ (100 %), $\text{ZnO}$ (29 %)

Примечание. РАФ – рентгеноаморфная фаза.

много РАФ. В процессе МВО не удается получить продукт, содержащий преимущественно цинковую шпинель. В дальнейшем подготовленные смеси реагентов подвергали термическому обжигу (1000 °C, 1 ч).

Данные РФА продуктов после двойной термообработки представлены на рис. 6.

Ганит образуется при составлении реакционных смесей из всех пар прекурсоров. 100%-ные пики всегда соответствуют шпинели, за исключением смеси, состоящей из двух гидроксидов. Продукт обжига сравнительно хорошо закристаллизован. Наибольшее содержание продукта характерно для смеси нитратов Zn и Al, а наименьшее (менее 50 %) – для смеси гидроксидов. Для повышения выхода следует повысить длительность микроволновой и/или термической обработки или же поднять температуру заключительного обжига. Возможно также использование механоактивации.

Было проверено действие истирания в шаро-кольцевой мельнице и ударно-истирающее воздействие в планетарной мельнице (табл. 3). Любой из видов предварительной обработки повышает выход продукта.

Истирающая обработка в шаро-кольцевой мельнице малозффективна. Наиболее результативна предварительная МО в планетарной мельнице, обеспечивающая почти 100%-ные содержание шпинели после обжига (рис. 7).

ИК(FTIR)-спектр ганита из смеси гидроксидов Zn и Al после обработки в планетарной мельнице и обжига содержит очень слабые полосы адсорбированной воды (~3430 и 1625  $\text{cm}^{-1}$  для валентных и деформационных колебаний), а также полосы в области 500–830  $\text{cm}^{-1}$ , связанные с колебаниями Zn-O, Al-O и Zn-O-Al (рис. 8).

С повышением температуры обжига дефекты решетки частично залечиваются; вследствие рекристаллизации растет размер областей когерентного рассеяния и уменьшается удельная поверхность порошка (табл. 4). Упорядочение структуры приводит к уплотнению и уменьшению параметра ячейки, приближаясь к теоретической величине (0.7910 нм [2]).



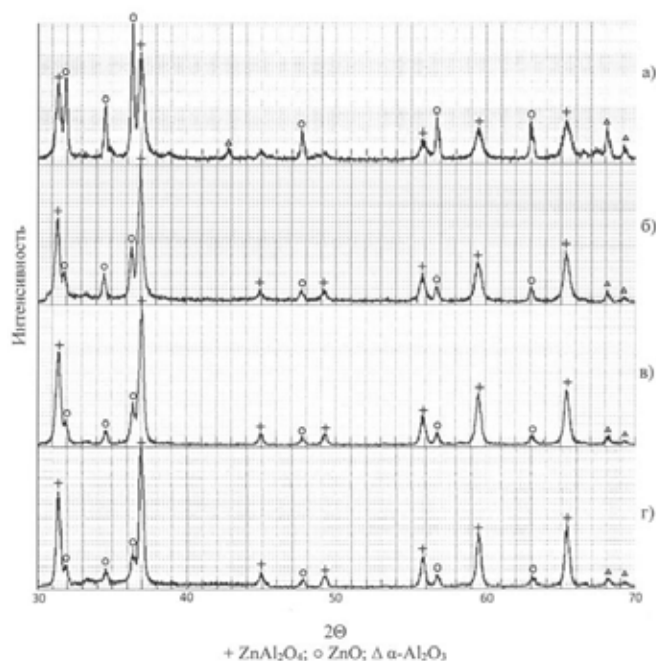


Рис. 6. Дифрактограммы реакционных смесей, подвергнутых микроволновой обработке (15 мин) после обжига в термической печи (1000 °C, 1 ч): а –  $\text{Zn(OH)}_2$  и  $\text{Al(OH)}_3$ ; б –  $\text{Zn(NO}_3)_2$  и  $\text{Al(OH)}_3$ ; в –  $\text{Zn(OH)}_2$  и  $\text{Al(NO}_3)_3$ ; г –  $\text{Zn(NO}_3)_2$  и  $\text{Al(NO}_3)_3$

Fig. 6. Diffractograms of reaction mixtures after microwave treatment for 15 minutes and subsequent burning in a thermal kiln at 1000°C for 1 hour: а –  $\text{Zn(OH)}_2$  and  $\text{Al(OH)}_3$ ; б –  $\text{Zn(NO}_3)_2$  and  $\text{Al(OH)}_3$ ; в –  $\text{Zn(OH)}_2$  and  $\text{Al(NO}_3)_3$ ; г –  $\text{Zn(NO}_3)_2$  and  $\text{Al(NO}_3)_3$

Таблица 3. Выход  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  из смесей, подвергнутых микроволновой и механической обработке, после обжига (1000 °C, 1 ч)

Table 3. Conversion of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  from mixtures after microwave treatment, mechanical activation and subsequent kilning at 1000 °C for one hour

Состав реакционной смеси	Выход шпинели, %, без предварительной обработки	Выход шпинели, %, после предварительной обработки		
		в СВЧ-печи	в шаро-кольцевой мельнице	в планетарной мельнице
$\text{Zn(OH)}_2 + \text{Al(OH)}_3$	31±8	44±8	54±14	94±17
$\text{Zn(OH)}_2 + \text{Al(NO}_3)_3$	49±9	78±15	56±9	98±16
$\text{Zn(NO}_3)_2 + \text{Al(OH)}_3$	48±8	71±9	53±8	95±9
$\text{Zn(NO}_3)_2 + \text{Al(NO}_3)_3$	61±9	84±16	74±18	93±16

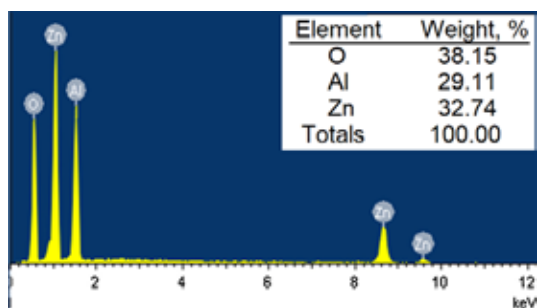


Рис. 7. Энергодисперсионный спектр продукта обжига реакционной смеси из  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  после обработки в планетарной мельнице

Fig. 7. Energy-despersive spectrum of  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  reaction mixture kilning products after treatment in a planetary mill

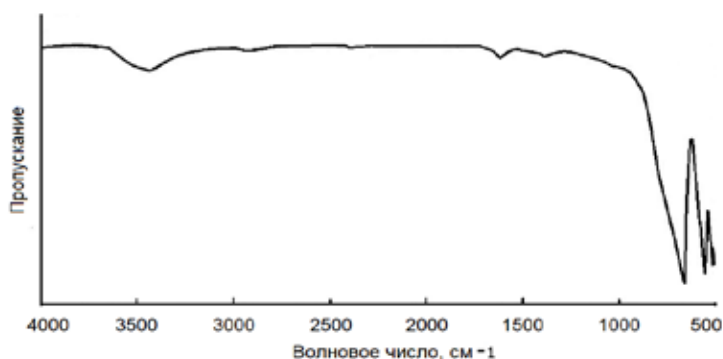


Рис. 8. FTIR-спектр продукта обжига реакционной смеси из  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$  после обработки в планетарной мельнице

Fig. 8. FTIR-spectrum of  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  and  $\text{Al}(\text{OH})_3$  reaction mixture kilning products after treatment in a planetary mill

Таблица 4. Структурные характеристики гангита из обожженной смеси нитратов Zn и Al после обработки в планетарной мельнице

Table 4. Structural characteristics of gahnite made from kilned mixture of Zn and Al nitrates after treatment in a planetary mill

Температура обжига, °C	Размер областей когерентного рассеяния, нм	Параметр ячейки а, нм	Удельная поверхность, м²/г
800	12.3	$0.8101 \pm 0.0004$	$80.3 \pm 0.6$
1000	18.5	$0.8094 \pm 0.0004$	$71.5 \pm 0.4$
1200	28.6	$0.8083 \pm 0.0003$	$28.1 \pm 0.5$
1400	44.1	$0.8060 \pm 0.0002$	$6.0 \pm 0.2$

### Заключение

Исследовано влияние различных способов подготовки реакционных смесей (механическая, микроволновая обработка) из гидроксидных и солевых прекурсоров на синтез цинковой шпинели. Оценены константы скорости реакции образования  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Максимальный выход продукта при 1000 °С наблюдается при использовании нитратов цинка и алюминия. Предварительная механическая обработка в планетарной мельнице позволяет получить практически монофазный продукт после обжига при 1000 °С. Близкий результат можно получить при предварительной СВЧ-обработке смеси нитратов Zn и Al.

### Список литературы / References

1. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В. Свойства неорганических соединений: Справочник. Л.: Химия, 1983. 392 с. [Efimov A.I., Belorukova L.P., Vasil'kova I.V. Inorganic compounds properties: Reference guide. Leningrad: Chemistry, 1983. 392 p. (In Russ.)].
2. Sampath S.K., Kanhere D.G., Pandey R. Electronic structure of spinel oxides: zinc aluminate and zinc gallate. *J. Phys.: Condens. Matter*. 1999. Vol. 11, P. 3635–3644.
3. Van der Laag N.J., Snel M.D., Magusin P.C.M.M., de With G. Structural, elastic, thermophysical and dielectric properties of zinc aluminate ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ). *J. Eur. Cer. Soc.* 2004. Vol. 24 (8), P. 2417–2424.
4. Yong X., Ping F., Baohua Zh. Optical properties of transparent  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ceramics: A new transparent material prepared by spark plasma sintering. *Mater. Letters*. 2014. Vol. 123, P. 142–144.
5. Yang M., Li Sh., Chen G. High-temperature steam reforming of methanol over  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$  catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 2011. Vol. 101 (3-4), P. 409–416.
6. Sumathi S., Kavipriya A. Structural, optical and photocatalytic activity of cerium doped zinc aluminate. *Solid State Sciences*. 2017. Vol. 65, P. 52–60.
7. Прокофьев В.Ю., Кульпина Ю.Н., Гордина Н.Е. Приготовление алюмоцинкового сорбента с использованием ультразвуковых воздействий. *Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технол.* 2015. Т. 58 (11), С. 50–53. [Prokof'ev V.YU., Kul'pina YU.N., Gordina N.E. Manufacturing zincalume sorbent agent using ultrasonic treatment. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. Vol. 58 (11), P. 50–53. (In Russ.)]
8. Fernández-Orsorio A., Rivera C.E., Vázquez-Olmos A. Luminescent ceramic nano-pigments based on terbium-doped zinc aluminate: Synthesis, properties and performance. *Dyes and Pigments*. 2015. Vol. 119, P. 22–29.
9. Mekprasart W., Worasawat S., Tangcharoen T. Characterization and effect of calcination temperature on structural properties of spinel zinc aluminate synthesized via co-precipitation process. *Phys. Status Solidi C*. 2015. Vol. 12 (6), P. 624–627.
10. Guo X., Yin P., Lei W. [et al.] Synthesis and characterization of monolithic  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  spinel with well-defined hierarchical pore structures via a sol-gel route. *J. Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 727, P. 763–770.
11. Ianoș R., Băbuță R., Păcurariu C. Combustion synthesis of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  powders with tuned surface area. *Ceram. Intern.* 2017. Vol. 43 (12), P. 8975–8981.
12. Dwibedi D., Murugesan C., Leskes M. Role of annealing temperature on cation ordering in hydrothermally prepared zinc aluminate ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) spinel. *Mater. Res. Bull.* 2018. Vol. 98, P. 219–224.

13. Peillon N., Zu F., Meunier C. In-situ studies on preparation of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  spinel using microwave reactive sintering technique. *Mater. Lett.* 2016. Vol. 167, P. 77-80.
14. Fabián M., Bottke P., Girman V. A simple and straightforward mechanochemical synthesis of the far-from-equilibrium zinc aluminate,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , and its response to thermal treatment. *RSC Adv.* 2015. Vol. 5, P. 54321-54328.